

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-011705

(43)Date of publication of application : 20.01.1987

(51)Int.Cl. C08F 10/00
C08F 4/64

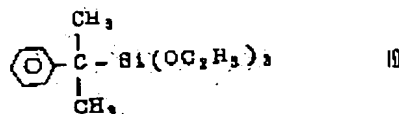
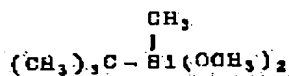
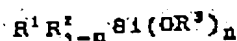
(21)Application number : 60-150975 (71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD
(22)Date of filing : 09.07.1985 (72)Inventor : SAKURAI HIDEO
KATO KOICHI

(54) POLYMERIZATION OF OLEFINIC POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a highly stereoregular polymer in high yield, by polymerizing an olefin in the presence of a catalyst consisting of a solid catalyst component consisting essentially of a magnesium halide and titanium halide, an organoaluminum compound and organosilicon compound.

CONSTITUTION: An olefin is brought into contact with and polymerized in the presence of a catalyst consisting of combination of (A) a solid catalyst component consisting essentially of (A) a magnesium halide, e.g. $MgCl_2$, and titanium halide, e.g. $TiCl_4$, (B) an organoaluminum compound, e.g. triethylaluminum or tri-n-hexylaluminum, and (C) an organosilicon compound expressed by formula I (R_1 is branched chain hydrocarbon residue; R_2 and R_3 are hydrocarbon residue; $2 \leq n \leq 3$), e.g. a compound expressed by formula II or III.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭62-11705

⑫ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)1月20日

C 08 F 10/00
4/64

1 0 1

7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑭ 発明の名称 オレフィン重合体の製造法

⑮ 特 願 昭60-150975

⑯ 出 願 昭60(1985)7月9日

⑰ 発 明 者 桜 井 秀 雄 四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内

⑱ 発 明 者 加 藤 浩 一 四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内

⑲ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

オレフィン重合体の製造法

2. 特許請求の範囲

オレフィンを、下記の成分A、BおよびCの組合せからなる触媒に接触させて重合させることを特徴とする、オレフィン重合体の製造法。

成分 A

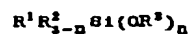
ハロゲン化マグネシウムおよびハロゲン化チタンを必須成分とする固体触媒成分。

成分 B

有機アルミニウム化合物、および

成分 C

下式で表わされる有機ケイ素化合物



(式中、 R^1 は分岐鎖状炭化水素残基、 R^2 および R^3 はそれぞれ分岐または直鎖状炭化水素残基であり、 n は $2 \leq n \leq 3$ の数である)。

3. 発明の詳細な説明

発 明 の 背 景

技術分野

本発明は、オレフィン重合体の製造法に関する。さらに詳しくは、本発明は、特定の触媒の使用によって炭素数3以上のα-オレフィンの重合に適用した場合に高立体規則性重合体を高収量で得ることのできるオレフィン重合体の製造法に関する。

先行技術

これまで、ハロゲン化マグネシウムにチタン化合物を担持させた固体触媒成分と有機アルミニウム化合物とから成る触媒系は、従来の触媒系に比べて重合活性が高く、重合体から触媒残渣を除去する必要がなくなると言われてきた。しかしながら、この担体型触媒は、立体規則性が低くて、ブタジエンポリマー抽出工程の省略は不可能とされてきた。

近年、固体触媒成分として、ハロゲン化マグネシウム、チタン化合物に更に電子供与体、特に特定のカルボン酸エステル、を含有するものを利用

特開昭62-11705 (2)

することによりかなり立体規則性が改善された触媒系が数多く提案されている(特公昭52-36786号、特公昭52-36913号、特公昭52-50037号、特開昭56-811号公報など)しかしながら、これらの提案によれば、工業的に容認しうるほどの立体規則性の高い重合体を得るためには、固体触媒成分と有機アルミニウム化合物成分の他に、電子供与体成分、特に特定のカルボン酸エステルを使用する必要があるのが普通であった。その結果、得られる重合体は、固体触媒成分および重合系添加剤として用いる電子供与体成分に由来する触媒残渣による発臭が大きな問題となっていた。このような重合体の発臭原因を後処理により解消することは困難であり、また製造上不利益でもある。

カルボン酸エステルを用いない、オレフィン重合用固体触媒成分の製造法は、特開昭54-78786号、特開昭58-5309号、特開昭58-5310号および特開昭58-5311号などで提案されている。しかしながら、炭素数3以上の α -オレフィンの重合においては、固体触媒成分はカルボン酸エス

テルを使用しないものであったとしても、これを有機アルミニウム化合物成分と組合せて触媒とする際に、重合系添加剤(すなわち、外部ドナー)としてカルボン酸エステルを使用することがふつうである。

また、炭素数3以上の α -オレフィンの重合において、固体触媒成分と有機アルミニウム化合物成分とにさらに81-0-0結合を有する有機ケイ素化合物成分を用いることが提案されていて、特開昭54-94590号、特開昭55-36203号、特公昭58-21921号、特開昭57-63310号、特開昭57-63311号公報などにその例をみることができる。しかし、そのような触媒系においても、高立体規則性重合体を高収量で得るためには、重合系添加剤としてカルボン酸エステル類を必要とするかあるいは固体触媒成分にフタル酸エステル類など特定のポリカルボン酸エステル類を必須成分とする必要があった。

もつとも、炭素数3以上の α -オレフィンの重合において、固体触媒成分および重合時の助触媒

としても、カルボン酸エステルを使用せず、固体触媒成分と有機アルミニウム化合物成分および81-0-0結合を有する有機ケイ素化合物成分のみを用いる例は、特開昭56-41206号および特開昭57-63312号公報などに示されているが、いずれも立体規則性および活性の観点から実用上充分であるとは考えられない。

ところで、これらの触媒は主として所謂スラリー重合(重合溶液を使用し、それに不溶のポリマーがスラリーとして得られる)を対象としたものであると解されるところ、エステルなどの電子供与性化合物を含有しない触媒系の場合はスラリー重合によって得られるポリマーはポリマー性状が充分ではなく、改良が望まれる状態にある。ポリマー性状はスラリー重合(および気相重合)においては、きわめて重要である。たとえば、ポリマー性状が悪いと、重合槽内におけるポリマー付着、重合槽からのポリマー抜き出し不良などの問題が生じやすい。また重合槽内のポリマー濃度は、ポリマー性状と密接な関係にあり、ポリマー性状が

よくないと重合槽内のポリマー濃度は高くできない。ポリマー濃度が高くできないということは、工業生産上きわめて不利なことである。

発明の概要

要旨

そこで本発明者らは、無脱触・無抽出プロセスを実現し得る程の高活性・高立体規則性重合系添加剤を鋭意探索してきた。その結果、分岐鎖状炭化水素基を含有するケイ素化合物を用いることにより、高活性・高立体規則性重合を実現して、本発明に到達した。

すなわち、本発明によるオレフィン重合体の製造法は、オレフィンを、下記の成分A、BおよびCの組合せからなる触媒に接触させて重合させること、を特徴とするものである。

成分A

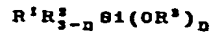
ハロゲン化マグネシウムおよびハロゲン化チタンを必須成分とする固体触媒成分、

成分B

有機アルミニウム化合物、および

成分 0

下式で表わされる有機ケイ素化合物



(式中、 R^1 は分岐鎖状炭化水素残基、 R^2 および R^3 はそれぞれ分岐または直鎖状炭化水素残基であり、 n は $2 \leq n \leq 3$ の数である)。

本発明の一つの実施態様は、成分 A が (I) ジハロゲン化マグネシウムとチタンテトラアルコキシドとを接触させ、次いで $-Si(H)(R^2)-O-$ で示される構造を有するポリマーケイ素化合物 (R^2 は炭化水素残基である) と (II) チタンのハロゲン化合物との接触生成物であるものである。

効果

所謂チーグラー型触媒に有機ケイ素化合物を組合せることが公知であることは前記したところであるが、このケイ素化合物として分岐鎖を持つもの (I) を使用することによって前記の問題点が解決されたことは思いがけなかったことというべきである。この特定のケイ素化合物を所謂外部ドナーとして使用することによって本発明触媒は高活性

はこれを不当に損わない限り、追加の成分を含んでもよいことを意味する。そのような追加の成分は、たとえば、活性なハロゲン化マグネシウムを調製するために使用するチタンテトラアルコキシドであり、あるいはカルボン酸エステルその他の電子供与体化合物である。

(1) ハロゲン化マグネシウム

ハロゲン化マグネシウムは、ジハロゲン化マグネシウムが好ましく、塩化マグネシウム、臭化マグネシウムおよびヨウ化マグネシウムを用いることができる。さらに好ましくはこれは塩化マグネシウムであり、さらに実質的に無水であることが望ましい。

また、ハロゲン化マグネシウムは、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト、マグネシウムのカルボン酸塩、アルコキシマグネシウム、アリロキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、アリロキシマグネシウムハライド、有機マグネシウム化合物を電子供与体、ヘロシラン、アルコキシシラン、シラノール、

かつ高立体規則性であるので、固体触媒成分 A の調製時にカルボン酸エステルその他の電子供与体化合物 (内部ドナー) を使用する必要がない (必要に応じて内部ドナーを使用してもよいことはいうまでもない)。

また、本発明の特に前記の一実施態様によれば、ポリマー性状のよいポリマー、すなわち微粉が少なく、粒度分布も狭く、しかも濃密度の高いポリマー、が得られる。

発明の具体的説明

触 媒

本発明による触媒は、特定の三成分、(A)、(B) および (C)、からなるものである。

固体触媒成分 (A)

本発明に用いられる固体触媒成分 (A) は、ハロゲン化マグネシウムおよびハロゲン化チタンを必須成分として含有するものである。ここで、「必須成分とする」ということは、固体触媒成分 A がこれらの二化合物のみからなる場合の外に、これら二成分の組合せの効果を少なくとも維持しあ

AI 化合物、ハロゲン化チタン化合物、チタンテトラアルコキシドなどで処理して得られるハロゲン化マグネシウムであってもよい。

(2) ハロゲン化チタン

ハロゲン化チタンとしては、三価および四価のチタンのハロゲン化合物が代表的である。好ましいチタンのハロゲン化合物は、一般式 $Ti(OR^4)_nX_{4-n}$ (R^4 は $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素残基、 X はハロゲン) で示されるような化合物のうち $n = 0, 1$ または 2 の四価のハロゲン化合物である。具体的には、 $TiCl_4$ 、 $Ti(OBu)Cl_3$ 、 $Ti(OBu)_2Cl_2$ などを例示することができるが、特に好ましいのは $TiOCl_2$ 、および $Ti(OBu)Cl_3$ などのテトラハロゲン化チタン化合物や、モノアルコキシトリハロゲン化チタン化合物である。

(3) 電子供与体化合物

本発明の固体触媒成分を調製するにあたり、必要に応じて各種の電子供与体を用いることができる。利用できる電子供与体化合物としては、アルコール、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カ

ルボン酸、有機酸または無機酸のエステル、エーテル、酸アミド、酸無水物、酸ハライド、の如き含酸素化合物、アゾニオ、アミン、エトリル、イソシアネートの如き含窒素化合物、スルホン酸エステル、スルホン酸ハライドのような含イオウ化合物などを例示することができる。このような所謂内部ドナーとして使用する電子供与体化合物の詳細については、たとえば、特開昭54-94890号、特開昭59-58404号、特開昭59-58405号、特開昭60-54839号、同60-70778号、同60-70779号、同60-70780号各公報を参照することができる。

(4) 固体触媒成分Aの調製

固体触媒成分Aの調製にあたり、ハロゲン化マグネシウムは予め予備処理されたものが望ましい。この予備処理の方法は従来公知の各種方法により行うことができ、具体的には下記の方法が例示できる。

(4) ジハロゲン化マグネシウム、あるいはハロゲン化マグネシウムとチタン、ケイ素、またはアル

ミニウムとチタンテトラアルコキシドとの錯体でもなく、別の固体である。現状では、その内容は十分に解析していないが、組成分析結果によれば、この固体組成物は、チタン、マグネシウム、ハロゲン、ケイ素を含有し、ハロゲンとマグネシウムのモル比が0.4以上、2未満、好ましくは1.0~1.5の範囲内にあり、原料として使用したジハロゲン化マグネシウムとは、別の化合物のようである。この成分(1)の比表面積は、多くの場合小さくて通常10 m²/g以下であり、大部分は3 m²/g以下である。また、X線回折の結果によれば、ジハロゲン化マグネシウムを特徴付けるピークは全く見られず、X線的にみてもジハロゲン化マグネシウムとは別の化合物と思われる。

チタンテトラアルコキシドとしては、たとえば、 $Ti(O-C_2H_5)_4$ 、 $Ti(O-iso-C_3H_7)_4$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-n-C_5H_{11})_4$ 、 $Ti(O-iso-C_5H_{11})_4$ 、 $Ti(O-CH_2CH(CH_3)_2)_4$ 、 $Ti(O-C(CH_3)_3)_4$ 、 $Ti(O-C_6H_{13})_4$ 、 $Ti(O-C_8H_{17})_4$ 、 $Ti(O-C_{10}H_{21})_4$ 、 $Ti(O-C_{12}H_{25})_4$ 、 $Ti(OCH_2CH_2-C_6H_5)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(OC_3H_7)_4$ 、 $Ti(OC_4H_9)_4$ 、

ミニウムのハロゲン化合物、またはハロゲン化炭化水素化合物などとお砕する。お砕は、ボールミルあるいは振動ミルを用いて行うことができる。

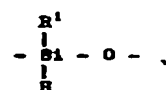
(4) ジハロゲン化マグネシウムを、溶媒として炭化水素、あるいはハロゲン化炭化水素を用い、溶解促進剤にアルコール、リン酸エステルあるいはチタンアルコキシドを用いて溶解させる。次いで、溶解したジハロゲン化マグネシウムを、この溶液に貴溶媒、無機ハロゲン化物、エステルなどの電子供与体あるいはメタルヒドロロジエンポリシロキサンなどのポリマーケイ素化合物などの析出剤を添加して、析出させる。

前記した本発明の一実施形態は、この場合の溶解促進剤としてチタンテトラアルコキシドを使用し、析出剤として特定のポリマーケイ素化合物を使用したものに相当する。この場合のハロゲン化チタン(II)としては、前記の一般式で示されたもののうちRが0または1のものが適当である。

このようにして得られる固体組成物(1)は、ジハロゲン化マグネシウムでもなく、ジハロゲン化マ

$Ti[OCH_2CH(C_2H_5)C_6H_5]_4$ などがある。

ポリマーケイ素化合物は下式で表わされる。



ここで、R¹は炭素数1~10程度、特に1~6程度の炭化水素残基である。

このような製造単位を有するポリマーケイ素化合物の具体例としては、メタルヒドロポリシロキサン、エチルヒドロポリシロキサン、フェニルヒドロポリシロキサン、シクロヘキシルヒドロポリシロキサンなどがあげられる。

それらの重合度は特に限定されるものではないが、取り扱いを考えれば、粘度が10センチストークス程度となるものが好ましい。またヒドロポリシロキサンの末端構造は、大きな影響をおよぼさないが、不活性基たとえばトリアルキルシリル基で封鎖されることが望ましい。

ジハロゲン化マグネシウム、チタンテトラアルコキシドおよびポリマーケイ素化合物の使用量は、

それらの効果が認められるかぎり、任意のものでありうるが、一般的には、次の範囲内が好ましい。

チタンテトラアルコキシドの使用量は、ジハロゲン化マグネシウムに対して、モル比で0.1～10の範囲内がよく、好ましくは、1～4の範囲内である。ポリマーケイ素化合物の使用量は、ジハロゲン化マグネシウムに対して、モル比で 1×10^{-1} ～100の範囲内がよく、好ましくは、0.1～10の範囲内である。

三成分の接触は、一般に知られている任意の方法で行なうことができる。接触は、一般に、-100℃～200℃、好ましくは、0℃～70℃の温度範囲で接触させればよい。接触時間は、通常10分から20時間程度、好ましくは、0.5～5時間である。

三成分の接触は、攪拌下に行なうことが好ましく、またボールミル、振動ミルなどによる機械的な粉碎によって、接触させることもできる。三成分の接触の順序は、ジハロゲン化マグネシウムとチタンテトラアルコキシドを接触させて、次いでポリマーケイ素化合物を接触させる。

)とハロゲン化剤または TiO_2 とを接触させる。

(b) グリニャール試薬、 MgR_2 化合物 (Rはアルキル基)、あるいは MgR_2 化合物とトリアルキルアルミニウム化合物との錯体を、ハロゲン化剤、例えば AlX_3 、 AlR_mX_{3-m} (Xはハロゲン、Rはアルキル基である)、 SiO_2 、または $RSiO_2$ と接触反応させる。

(c) グリニャール試薬とシラノールとをあるいはポリシロキサン、 H_2O またはシラノールとを接触反応させ、その後ハロゲン化剤または TiO_2 と接触反応させる。

ハロゲン化マグネシウムのこのような予備処理の詳細については、特公昭46-611号、同46-34092号、同51-3514号、同56-67311号、同53-40832号、56-50888号、同57-48585号、同52-36786号、同58-449号、特開昭53-45686号、同50-126590号、同54-31092号、同55-135102号、同55-135103号、同56-611号、同56-11906号、57-180612号、同58-5309号、同58-5310号、同58-5311号各公報を参照する

三成分の接触は、分散媒の存在下に、行なうこともできる。その場合の分散媒としては、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ジアルキルポリシロキサンなどがあげられる。炭化水素の具体例としては、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、シクロヘキサンなどがあり、ハロゲン化炭化水素の具体例としては、塩化n-ブチル、1,2-ジクロロエチレン、四塩化炭素、クロルベンゼンなどがあり、ジアルキルポリシロキサンの具体例としては、ジメチルポリシロキサン、メチル-フェニルポリシロキサンなどがあげられる。

(i) マグネシウムのモノもしくはジアルコレートまたはマグネシウムカルボキシレートとハロゲン化剤とを接触反応させる。

(ii) 酸化マグネシウムと塩素または AlO_3 とを接触反応させる。

(iii) $MgX_2 \cdot nH_2O$ (Xはハロゲン)とハロゲン化剤 (たとえば TiO_2 、 SiO_2 、 VOO_2 など)または TiO_2 と^を接触反応させる。

(iv) $MgX_2 \cdot nROH$ (Xはハロゲン、Rはアルキル基

ことができる。

予備処理されたハロゲン化マグネシウムとハロゲン化チタンとの接触は、ボールミル、振動ミルなどの粉碎接触でもよいし、気相または液相で接触させてもよい。

電子供与体を使用するときは、ハロゲン化チタンと電子供与体との錯体を形成させてからこの錯体をハロゲン化マグネシウムと接触させることによっても、またハロゲン化マグネシウムとハロゲン化チタンとを接触させてから電子供与体と接触させることによっても、ハロゲン化マグネシウムと電子供与体とを接触させてからハロゲン化チタンと接触させることによってもよい。

接触は、分散媒の存在下に行うこともできる。その場合の分散媒としては、炭化水素、ハロゲン化炭化水素などがあげられる。炭化水素の具体例としてはヘキサン、ヘプタン、トルエン、シクロヘキサンなどがあり、ハロゲン化炭化水素の具体例としては塩化n-ブチル、1,2-ジクロロエチレン、四塩化炭素、クロルベンゼンなどがあげ

られる。

三成分ないし四成分接触後、あるいは各成分接触の中間段階で、不活性溶媒による沈降を行なってもよい。

このようにして生成した固体触媒成分A中のハロゲン化チタン含有量は、0.5～20重量%程度である。固体触媒成分A中のハロゲン化マグネシウムの含量は、50～99重量%程度である。また、電子供与体化合物を使用したときのその含量は、固体触媒成分Aの0.5～30重量%程度である。

有機アルミニウム化合物(四)

本発明に用いられる有機アルミニウム化合物は、一般式 $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ (ここで R は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基、X はハロゲンまたはアルコキシ基、n は $0 < n \leq 3$ を示す) で表わされるものが好適である。

このような有機アルミニウム化合物は、具体的には、たとえば、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ト

$\alpha \leq 3$ の数である) である。

R^1 は、ケイ素原子に隣接する炭素原子から分岐しているものが好ましい。その場合の分岐基は、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基（たとえば、フェニル基またはメタル置換フェニル基）であることが好ましい。さらに好ましい R^1 は、ケイ素原子に隣接する炭素原子、すなわち α -位の炭素原子、が 2 級または 3 級の炭素原子であるものである。

とりわけ、ケイ素原子に結合している炭素原子から3個のアルキル基が出た構造を持つものが好ましい。 R^1 の炭素数は通常3~20、好ましくは4~10、である。 R^2 は炭素数1~20、好ましくは1~10、の分枝あるいは直鎖状の脂肪族炭化水素基であることがふつうである。 R^3 は脂肪族炭化水素基、好ましくは炭素数1~4の鎖状脂肪族炭化水素基、であることがふつうである。

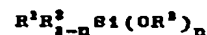
以下は、化合物(4)の具体例を構造式で示したものである。

リ-ロ-ヘキシルアルミニウム、トリイソヘキシ
ルアルミニウム、トリオクタールアルミニウム、ジ
エチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチル
アルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウ
ムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキク
ロライド、ジエチルアルミニウムモノエトキサイド
などがある。勿論、これらの有機アルミニウム化
合物を2種以上併用することもできる。

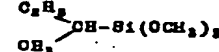
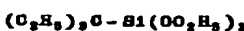
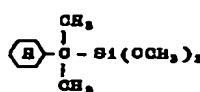
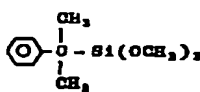
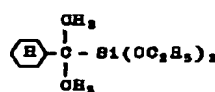
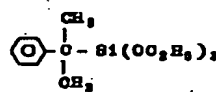
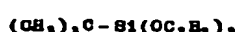
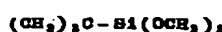
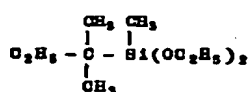
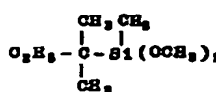
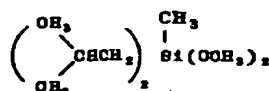
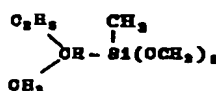
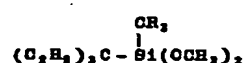
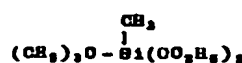
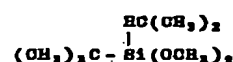
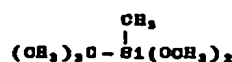
α-オレフィンの重合において用いられる有機アルミニウム化合物(Ⅲ)と固体触媒成分(Ⅳ)の使用比率は広範囲に変えることができるが、一般に、固体触媒成分中に含まれるチタン原子当り1~1000、好ましくは10~500(モル比)、の割合で有機アルミニウム化合物を使用することができる。

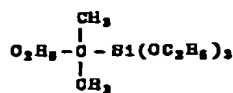
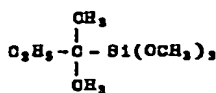
有機ケイ素化合物(四)

本発明に用いられる成分(II)は、下式で表わされる有機ケイ素化合物である。



(ここで、 R^1 は分岐鎖状炭化水素残基、 R^2 および R^3 はそれぞれ炭化水素残基であり、 n は $2 \leq$





使用される有機ケイ素化合物(Ⅱ)の量は、通常有機アルミニウム化合物Ⅰモルに対して、0.001～1モル、好ましくは0.01～0.5モル、である。

触媒の形成

本発明による触媒は、上記の成分A、BおよびCの組合せからなるものである。

固体触媒成分(A)、有機アルミニウム化合物(Ⅱ)および有機ケイ素化合物(Ⅲ)の接触ないし、混合順序ないし回数は任意である。

重 合

本発明の触媒系による重合に用いるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテンなどがあり、これらは単独重合だけでなく、これら相互のランダム共重合、ブロック共重合を行うことができる。また、共重合に関しては共役ジエンや非共役ジエンのような多不飽和化合物も共重合オレフィンと

砕して、粉碎固体を得た。

得られた粉碎固体のうち4.75 gを300 mlのフラスコに小分けし、TiCl₄ 25 mlを導入して分散後、90℃で4時間接触処理を行った。その後、上澄み液を除去し、n-ヘプタン200 mlで4回デカンテーションにより固体を洗浄して、目的とする固体触媒成分(A)スラリーを得た(この固体触媒成分中には、チタンが4.30重量%含有されている)。

(2) プロピレンの重合

攪拌および温度制御装置を有する内容積1リットルのステンレス鋼製オートクレーブに、真空-プロピレン置換を数回くり返したのち、充分に脱水および脱酸素したn-ヘプタンを500 ml、第三ブチルメチルジメトキシシラン142 mg、トリエチルアルミニウム250 mg、および上記固体触媒成分スラリーよりTi原子換算で1.0 mgをプロピレン雰囲気下でこの順序で導入し、水素150 mlを加えて重合を開始した。重合は、プロピレン圧力7 kg/cm²、70℃で3時間行なった。重合終了後、残存モノマーをバージし、ポリマースラリーを

して用いることができる。

重合法としては、ヘキサン、ヘプタンなどの不活性炭化水素を溶媒とするいわゆるスラリー重合法、液化モノマーを溶媒とする液相重合法あるいはモノマーがガス相として存在する気相重合法などが可能である。

重合温度は一般に20～150℃程度、好ましくは、40～100℃程度、重合圧力は大気圧～100気圧程度、好ましくは大気圧～50気圧程度である。重合体の分子量調節は、主として水素を用いる方法により実施される。

実 験 例

実施例-1

(1) 固体触媒成分Aの調製

窒素雰囲気下において、無水MgCl₂ 20 gを内容積1リットルの振動ミルポットに充填し(ポット内には直径25 mmのステンレス鋼球800 cc程度(見掛け体積)が入っている)、Ti(Obu)₄ 5.0 ml (Ti(Obu)₄ / MgCl₂ = 0.07 (モル比))を均等2分割添加法でそれぞれ6時間および16時間混合粉

別して、粉体ポリマーの乾燥および尸液の濃縮によりそれぞれの生成ポリマー量を求めた。

この粉体ポリマーの立体規則性(以下製品Ⅱという)は、沸騰n-ヘプタン抽出試験により求めた。また、全Ⅱ(全生成ポリマー量に対する沸騰n-ヘプタン不溶性ポリマー量の割合)は、全Ⅱ = 粉体ポリマー量 × 製品Ⅱ / (粉体ポリマー量 + 尸液濃縮ポリマー量)なる関係式で求めた。アタクチック生成率は、(尸液濃縮ポリマー) / (全生成ポリマー) × 100の式によったものである。これらの結果を表-1に記す。

メルトフローインデックス(MI)は、ASTM-D-1238に準じて測定した。

実施例 - 2

十分に窒素置換した 300 ml フラスコに、脱水および脱酸素した n -ヘプタン 30 ml を導入し、次いで $MgCl_2$ を 2.65 g、 $Ti(OBu)_4$ 17 ml を導入後、90℃にて2時間反応させて、 $MgCl_2$ の炭化水素溶液を調製した。次いで、 $TiCl_4$ 5.5 ml を含む n -ヘプタン溶液 25 ml を滴下して固体を析出させた。上澄み液を除去後、 $TiCl_4$ 50 ml を加えて 90℃にて2時間反応させた。この固体を n -ヘプタン 200 ml にて、デカンテーション法により4回洗浄した。得られた固体には、4.10 重量% のチタンが含まれていた。

プロピレンの重合は実施例 - 1 と全く同様に行なった。その結果を表 - 1 に示す。

実施例 - 3

十分に窒素置換した 300 ml のフラスコに、ジエトキシマグネシウムを 10 g、および $TiCl_4$ 50 ml を導入して、90℃にて4時間反応させた。

上澄み液を除去後、 n -ヘプタン 200 ml にて4回洗浄した。得られた固体には、3.10 重量% のチタンが含まれていた。

ヘプタン溶液 200 ml を加え 50℃にて1時間反応させた。反応終了後、デカンテーションにより、 n -ヘプタン 200 ml で2回洗浄した。次いで、 $TiCl_4$ 50 ml を加え 90℃にて2時間反応させ、上澄み液を除去したのち、さらに $TiCl_4$ 50 ml で同様の反応を行った。生成した固体を n -ヘプタン 200 ml にて、デカンテーションにより4回洗浄した。得られた固体には 2.14 重量% のチタンが含有されていた。

プロピレンの重合は実施例 - 1 と全く同様に行なった。

実施例 - 5 および 6

実施例 - 2 において、プロピレンの重合に用いた有機ケイ素化合物を表 - 1 に示す化合物に置換した以外は全く同様に行なった。これらの結果を表 - 1 に記す。

比較例 - 1 ~ 5

実施例 - 2 において、プロピレンの重合に用いた有機ケイ素化合物を表 - 2 に示す化合物に置換した以外は全く同様に行なった。

プロピレンの重合は実施例 - 1 と全く同様に行なった。

実施例 - 4

十分に窒素置換した 300 ml フラスコに、脱水および脱酸素した n -ヘプタン 50 ml を導入し、次いで $MgCl_2$ (塩化マグネシウム) を 0.1 モル、 $Ti(OBu)_4$ (テトラブトキシチタン) を 0.3 モル導入後、90℃にて2時間反応させて、 $MgCl_2$ の炭化水素溶液を調製した。次いで、40℃に温度を下げ、メチルヒドロジエンポリシロキサン (20 センチストークスのもの) を 12 ml 導入して、3 時間反応させたところ、約 40 g の灰白色の固体が析出した。この析出固体を n -ヘプタンで十分に洗浄して分析したところ、この析出固体には 12.1 重量% の $MgCl_2$ が含まれていた。

十分に窒素置換した 300 ml フラスコに、上記で合成した析出固体を 20 g 含むヘプタンスラリー 100 ml を導入した。次いで、 $SiCl_4$ 5.8 ml を加え 40℃にて1時間、さらに 50℃にて1時間反応させた。上澄み液を除去後、安息香酸エチル 0.50 ml を含む n -

これらの結果を表 - 2 に記す。

比較例 - 6

実施例 - 4 において、プロピレンの重合に用いた有機ケイ素化合物を表 - 2 に示す化合物に置換した以外は全く同様に行なった。

これらの結果を表 - 2 に記す。

表 - 1

実施例	重合開始時 含有量 (重量%)	重合添加剤		プロピレンの重合結果				
		化合物名	添加剤 AlEt ₃ (モル比)	活性 (重合体/100gモノマー)	生成率 (%)	収率 (%)	金 属 (%)	M.I. (g/10分)
実施例-1	4.10	$(CH_3)_2C=CH(CH_2CH_2)_2$	0.40	4,800	3.11	98.2	94.2	2.1
"/ - 2	4.10	"/	"/	7,000	1.78	96.8	95.1	2.9
"/ - 3	2.10	"/	"/	3,400	2.54	97.8	95.4	1.1
"/ - 4	2.14	"/	"/	5,700	1.27	97.4	96.2	1.5
"/ - 5	4.10	$(CH_3)_2C=CH(CH_2CH_2)_2$	"/	5,200	1.88	97.2	96.1	3.5
"/ - 6	4.10	$(CH_3)_2C=CH(CH_2CH_2)_2$	"/	6,100	1.08	97.8	96.6	2.8

表 - 2

実施例	重合開始時 含有量 (重量%)	重合添加剤		プロピレンの重合結果				
		化合物名	添加剤 AlEt ₃ (モル比)	活性 (重合体/100gモノマー)	生成率 (%)	収率 (%)	金 属 (%)	M.I. (g/10分)
比較例-1	4.10	$C_6H_5-CH=CH(CH_2CH_2)_2$	0.40	4,800	3.35	95.2	93.1	3.4
"/ - 2	"/	$(C_6H_5)_2C=CH(CH_2CH_2)_2$	"/	5,800	4.16	92.6	89.1	4.8
"/ - 3	"/	$CH_3-CH=CH(CH_2CH_2)_2$	"/	3,500	2.81	94.1	91.8	5.3
"/ - 4	"/	$(CH_3)_2C=CH(CH_2CH_2)_2$	"/	3,900	4.02	92.9	89.3	5.1
"/ - 5	"/	安息香酸エチル	0.22	3,100	5.13	90.8	86.4	7.1
"/ - 6	2.14	$C_6H_5-CH=CH(CH_2CH_2)_2$	0.40	3,800	1.71	96.8	94.9	1.8

実施例 - 7

1) 固体触媒成分の合成

十分に窒素置換した 300 ml フラスコに、脱水および脱酸素した n -ヘプタン 50 ml を導入し、次いで $MgCl_2$ (塩化マグネシウム) を 0.1 モル、 $Ti(OBu)_4$ (テトラブトキシタン) を 0.2 モル導入後、90℃にて 2 時間反応させて、 $MgCl_2$ の炭化水素溶液を調製した。次いで、40℃に温度を下げ、メチルヒドロジエンポリシロキサン (20 センストークスのもの) を 12 ml 導入して、3 時間反応させたところ、約 40 g の灰白色の固体が析出した。この析出固体を n -ヘプタンで十分に洗浄して分析したところ、この析出固体には 12.1 重量%の $MgCl_2$ が含まれていた。

十分に窒素置換した 300 ml フラスコに、上記で合成した析出固体を 20 g 含むヘプタンスラリー 100 ml を導入した。次いで $TiCl_4$ 11.0 ml を含む n - C_8 溶液 25 ml を 15℃で 30 分かけて滴下した。15℃で 30 分反応させたのち 90℃で 2 時間反応させた。反応終了後、デカンテーションにより上澄み液を

除去し、さらに、 n -ヘプタン 200 ml、50℃にて、デカンテーションにより固体を 4 回洗浄して、目的とする固体触媒成分スラリーを得た。このスラリーの一部をサンプリングして n -ヘプタンを蒸発乾固後に分析したところ、固体中には、チタンが 11.15 重量%含有されていることが判った。

2) プロピレンの重合

攪拌および温度制御装置を有する内容積 1 リットルのステンレス鋼製オートクレーブに、真空-プロピレン置換を数回くり返したのち、十分に脱水および脱酸素した n -ヘプタンを 500 ml、第三ブチルメチルジメトキシラン 142 mg トリエチルアルミニウム 250 mg ($Si/Al = 0.4$ モル比) および上記固体触媒成分スラリーより Ti 原子換算で 3.0 mg をプロピレン雰囲気下でこの順序で導入し、水素 300 ml を加えて重合を開始した。重合は、プロピレン圧力 7 Kg/cm^2 、70℃で 5 時間行なった。重合終了後、残存モノマーをバージし、ポリマースラリーを戸別して、粉体ポリマーの乾燥および戸液の濃縮によりそれぞれの生成ポリマー量を求

めた。結果は、表-3に示した通りである。

表-3

	プロピレン重合結果					
	対固体触媒収率 g重合体/ g固体触媒	アタクチック 生成率 %	製品II %	全II %	MI g/10分	ポリマー 濃度 g/cc
実施例-7	3,800	1.36	97.7	96.4	13.6	0.43

実施例-8

十分に塩素置換した300 mlフラスコに、実施例-1と全く同じに合成した析出固体を20 g含むヘプタンスラリー100 mlを導入した。次いで、 SnCl_4 5.8 mlを加え、30~40℃で1時間反応させ、さらに50℃で1時間反応させた。反応終了後、デカンテーションにより上澄み液を除去し、さらにn-ヘプタン200 ml、50℃にて、固体を2回洗浄した。次いで、生成した固体のn-ヘプタンスラリー中へ TiCl_4 50 mlを加えて90℃にて1時間処理を行ない、上澄み液を除去後、再び同一条件で

の TiCl_4 との接触処理を行なった。(成分II)との接触処理)。この処理後、デカンテーションにより固体を洗浄して(n-ヘプタン200 mlで5回)、目的とする固体触媒成分(II)を含むスラリーを得た。このスラリーの一部をサンプリングしてn-ヘプタンを蒸発乾固後に分析したところ、固体中には4.80重量%のチタンが含まれていることが判った。

またプロピレンの重合は、実施例-1、プロピレンの重合において、固体触媒成分の使用する量をTi原子換算で1.0 mgとし、また水素の量を150 mlとする以外は、全く同様に実験を行なった。これらの結果を表-4に記す。

実施例-9~15

実施例-8において、プロピレンの重合に用いる有機ケイ素化合物成分(c)の種類および量を、表-4に示すように変える以外は、実施例-8と全く同様に実験を行なった。これらの結果を表-4に記す。

表-4

実験例	有機ケイ素化合物成分(c)		プロピレン重合の結果					
	化合物種	(c) AlEt_3 (モル比)	活性 (g重合体/ g成分A)	アタクチック 生成率 (%)	製品II (%)	全II (%)	M.I. (g/10分)	濃度 (g/cc)
実施例-8	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	0.4	8,500	1.00	97.2	96.2	6.7	0.41
-9	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	"	8,300	0.52	98.1	97.6	5.3	0.43
-10	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	"	11,600	1.13	96.8	95.7	7.1	0.42
-11	CH_3 $\text{C}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ CH_3	"	9,300	1.32	96.5	95.3	8.4	0.41
-12	CH_3 $\text{C}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ CH_3	"	8,800	1.45	96.1	94.7	5.3	0.41
-13	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	"	10,400	1.21	97.0	95.8	6.1	0.41
-14	CH_3 $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	"	8,100	1.52	96.0	94.6	6.9	0.40
-15	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	"	9,600	1.12	96.8	95.7	6.8	0.41

比較例 - 7 ~ 9

実施例 - 7 において、プロピレンの重合に用いる有機ケイ素化合物成分(c)を本発明以外の有機ケイ素化合物に変える以外は、実施例 - 7 と全く同様に行なった。これらの結果を表 - 5 に記す。

比較例 - 10

実施例 - 8 において、プロピレンの重合に用いる有機ケイ素化合物成分(c)を安息香酸エチルに変える以外は、実施例 - 8 と全く同様に行なった。結果を表 - 5 に記す。

表 - 5

実施例	有機ケイ素化合物成分(c)		プロピレンの重合結果					
	化合物種	(c)/ AlEt_3 (モル比)	活性 重合体 生成率 (%)	アタクチック 生成率 (%)	製品 II (%)	全 II (%)	M.I. (g/10分)	高密度 (g/cc)
比較例 - 7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si}(\text{OEt})_3$	0.4	1,900	2.52	97.1	94.7	10.1	0.38
" - 8	$(\text{CH}_3)_2\text{-Si}(\text{OCH}_2)_2$	"	1,500	7.92	88.3	61.6	15.2	0.35
" - 9	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-Si}(\text{OCH}_2)_2$	"	2,000	4.16	92.4	88.7	12.3	0.36
" - 10	安息香酸エチル	0.22	1,600	5.70	87.2	82.5	8.5	0.35

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.